

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-047313

(43)Date of publication of application : 18.03.1982

(51)Int.Cl. C08F214/06
C08F 2/20
// (C08F214/06
C08F 20/20)

(21)Application number : 55-121435

(71)Applicant : CHISSO CORP

(22)Date of filing : 02.09.1980

(72)Inventor : NAKANO KAZURO
FUKUDA MASAOKI
KOBAYASHI RYUICHI

(54) PREPARATION OF IMPROVED VINYL CHLORIDE COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled flexible polymer having a flexible matter surface with few fish-eyes, by copolymerizing vinyl chloride monomer with a specific comonomer in the presence of a specific partially saponified PVA as a dispersing agent.

CONSTITUTION: (A) A polymerizable monovinyl compound containing vinyl chloride as a principal component is subjected to the suspension polymerization with (B) a polyalkylene glycol di(meth)acrylate, e.g. polyethylene glycol diacrylate, in an aqueous medium containing (C) PVA with a saponification degree of 65W-78mol%, having a viscosity of 4W15cp at 20° C in a 4% aqueous solution thereof and 0.03mol% or more carbonyl groups as a dispersing agent in the presence of (D) an oil-soluble polymerization initiator, e.g. lauroyl peroxide, to give the aimed copolymer. Preferably, the amount of the component (B) is 0.1W2wt% based on the component (A), and the amount of the dispersing agent (C) is 0.06W0.3wt%, based on the component (A).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-47313

⑮ Int. Cl.³
C 08 F 214/06
2/20
// (C 08 F 214/06
20/20.)

識別記号

庁内整理番号
6946-4 J
7102-4 J
7308-4 J

⑯ 公開 昭和57年(1982) 3月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 16 頁)

⑭ 改良された塩化ビニル共重合体の製造方法

⑰ 特 願 昭55-121435

⑱ 出 願 昭55(1980) 9月2日

⑲ 発 明 者 中野和朗
水俣市陣内2丁目8番11号

⑳ 発 明 者 福田正明

水俣市陣内2丁目7番7号

㉑ 発 明 者 古庭竜一

水俣市古賀町2丁目9番6番

㉒ 出 願 人 チッソ株式会社
大阪市北区中之島3丁目6番32号

㉓ 代 理 人 弁理士 佐々井彌太郎

明 細 書

1. 発明の名称

改良された塩化ビニル共重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 塩化ビニルモノマー (以下 VCM と略記する)

を主成分とする重合性モノビニル化合物 (以下 VCM 等という) とモノマーとしてのポリアルキレングリコールジメタクリレート又はポリアルキレングリコールジアクリレート (以下略称して PAGE と略記する) とを水性媒体中で油溶性重合開始剤を用いて懸濁重合し塩化ビニル共重合体を製造する方法において、けん化度 65 ~ 78 モル %、20℃における 4 % 水溶液の粘度が 4 ~ 15 CPS で、0.03 モル % 以上のカルボニル基を有するポリビニルアルコールを分散安定剤として前記水性媒体中に存在させることを特徴とする前記製造方法。

(2) 第(1)項記載の方法において、前記ポリビニルアルコールのカルボニル基含有量が 0.04 ~ 2 モル % であることを特徴とする前記方法。

(3) 第(2)項記載の方法において、前記ポリビニルアルコールのカルボニル基含有量が 0.05 ~ 1 モル % であることを特徴とする前記方法。

(4) 第(1) ~ (3)項記載の方法において、前記ポリビニルアルコールの存在量が VCM 等に対し 0.04 ~ 1.0 重量 % であることを特徴とする前記方法。

(5) 第(4)項記載の方法において、前記ポリビニルアルコールの存在量が VCM 等に対し 0.05 ~ 0.5 重量 % であることを特徴とする前記方法。

(6) 第(5)項記載の方法において、前記ポリビニルアルコールの存在量が VCM 等に対し 0.06 ~ 0.3 重量 % とすることを特徴とする前記方法。

(7) 第(1) ~ (6)項記載の方法において、PAGE のポリエチレングリコール部分の重合度が 2 ~ 60 であることを特徴とする前記方法。

(8) 第(7)項記載の方法において、PAGE のポリエチレングリコール部分の重合度が 4 以上であることを特徴とする前記方法。

(9) 第(1) ~ (8)項記載の方法において、PAGE の

- 重合系への仕込量を仕込VCM等に対し0.05～5重量多とすることを特徴とする前配方法。
- 00 第(9)項記載の方法において、PAGEの重合系への仕込量を仕込VCM等に対して0.1～2重量多とすることを特徴とする前配方法。
- 01 第(1)～00項記載の方法において、VCM等としてVCMを単独で用いることを特徴とする前配方法。
- 02 第(1)～00項記載の方法において、VCM等としてVCMと他の重合性モノビニル化合物を用いることを特徴とする前配方法。
- 03 第(1)～00項記載の方法において、VCM等の重合をVCM等に溶解可能な高分子化合物の存在下に行なうことを特徴とする前配方法。
- 04 第(1)～00項記載の方法において、前配重合を金属ハロゲン化合物又は金属ハロゲン化合物と有機ヒドロキシカルボン酸もしくはその塩との存在下に行なうことを特徴とする前配方法。
- 05 第(1)～04項記載の方法において、前配重合の温度を35～75℃とすることを特徴とする前

配方法。

- 06 第04項記載の方法において、前配重合の温度を45～69℃とすることを特徴とする前配方法。
- 07 第04項記載の方法において、前配重合の温度を52℃～65℃とすることを特徴とする前配方法。
- 08 第(1)～07項記載の方法において、重合途中で重合温度を交換することを特徴とする前配方法。
- 09 第(1)～07項記載の方法において、前配重合を重合器外に付設した連続冷却器のある重合器を使用して行なうことを特徴とする前配方法。
- 10 第(1)～07項記載の方法において、重合の間、重合器中に、外部より注水することを特徴とする前配方法。

1 発明の詳細な説明

本発明は塩化ビニルを主成分とする共重合体の改良された製造方法に関し、より詳しくは、塩化ビニルモノマー（以下VCMと略記する）

を主成分とする重合性モノビニル化合物（以下VCM等という）とモノマーとしてのポリアルケングリコールジメタクリレート又はポリアルケングリコールジアクリレート（以下略称してPAGEと略記する）とを共重合させた塩化ビニル共重合体の改良された製造方法に係わるものである。

一般に塩化ビニルモノマー（以下VCMと略称する）の単独重合およびVCMと酢酸ビニル、塩化ビニリデン、アルキルビニルエーテル等の重合性モノビニル化合物（以下VCM等という）との共重合を水性媒体中で懸濁状態で行なういわゆる懸濁重合をする際、これらのモノマーを水中によく分散させ、かつモノマー油滴又は生成重合体粒子の合体又は粘着を防止するために分散安定剤が使用されている。これら分散安定剤の種類および使用量によつて生成重合体の性質、例えば粒子の大きさ、粒度の均一性、可塑性の吸収性、成型物の透明性、フィッシュアイの生成状況などが著しく異なり、塩化ビニルあ

るいは塩化ビニル共重合体の商品価値が大きく左右される。そのため従来より塩化ビニルの重合における分散安定剤としては種々提案されており、中でもポリビニルアルコールの部分酢化物は優れた性質を持ち、一般によく使用されている。

一方、艶消し表面を有する塩化ビニル成型品を射出成型、押出し加工、カレンダー加工等によつて、得ようとする場合に、塩化ビニル単独重合体を用いると低温で成型を行うと艶消し効果が得られる反面、混練が充分行なわれず、特に引張り強度等の物性値が劣り、逆に高温で成型を行なうと引張り強度等の優れたものが得られるが艶が強くなり表面がテカテカと光るようになり、いわゆる塩化ビニル樹脂製としての外観を呈するようになり、艶消しの高級品のイメージから遠ざかつたものしか得られない。

そこで塩化ビニル系樹脂の成型品の艶消し加工のために種々の方法が試みられている。例えば成型品の表面にシボを入れる方法、成型品の

本発明に使用する前記ポリビニルアルコールはアルデヒド類またはケトン類の存在下に酢酸ビニル等のビニルエステルを重合し、得られたポリビニルエステルをけん化して得ることができる。このポリビニルアルコール中のカルボニル基含有量を表わす「モル多」は、重合されたビニルエステルのモル数と前記ポリビニルアルコール中に結合され又は生成したカルボニル基のモル数の合計量に対する後者のモル多を意味する。

本発明に使用する前記ポリビニルアルコールのカルボニル基含有量は、本発明の目的とする共重合体成形品のフィッソニ・アイを十分に少なくするために、0.03モル多以上がよい。好ましい範囲は0.04～2モル多、更に好ましくは0.05～1モル多である。

本発明における、前記ポリビニルアルコールの水性媒体中の存在量は仕込VCM等に対して0.04～1.0重量多とするのがよく、好ましくは0.05～0.5重量多、更に好ましくは0.06～0.3重量多を使用するのがよい。0.04多よ

VCMと酢酸ビニル共重合体は軟化温度が比較的強く流動性が高いことから、真空成型用硬質板、シート、レザー、床材等に使用されているが、未だ需要が小さい。しかし、本発明に係る酢酸ビニルを含む三元共重合体を使用することにより、商品の高級化が可能となり、新規な用途開発が可能となる。

VCMとセチルビニルエーテルの共重合体は通常内部可塑化塩化ビニル樹脂と呼ばれるごとく熱流動性、熱安定性、耐衝撃性にすぐれていることにより、ドライブレンド押出による包装用・レコード用・真空成型用・真空蒸着用のフィルム・シート、中空成型による各種容器、食品瓶、射出成型による建材部品、電気部品、継手などの薄肉成型品等に使用されているが未だ需要が小さい。しかし本発明に係るセチルビニルエーテルを含む三元共重合体を使用することにより、高品質化が可能となり、用途分野が大巾に広がることが期待される。

さらに本発明における重合系に塩化ビニル単

り小さいときは粒子の安定性が悪く、塊化等の危険な状態が生じることになり、1.0多以上では非常に微細な粒子が得られ、重合以降の工程例えば脱水、乾燥等で排水の汚染、大気への放出等により環境を悪化させ、又成型時にも同様なトラブルを引起すことになる。

本発明に使用する前記ポリビニルアルコールの他に、その分散安定剤としての効果を阻害しない範囲内で他のポリビニルアルコール等、当業者が一般に使用している分散安定剤を併用することができる。

前記VCMと共に使用しうる重合性モノビニル化合物としては同業者でよく知られている酢酸ビニルのようなアルキルビニルエステル、セチルビニルエーテルのようなアルキルビニルエーテル、エチレンまたはプロピレンなどの α -モノオレフィン系単量体、アクリル酸メチルのようなアクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸メチルのようなメタクリル酸アルキルエステルを例示できる。

量体に溶解する高分子化合物を添加して重合(グラフト重合)してもよく、単量体に溶解する高分子化合物としては、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、特にプロピレンとエチレンのブロック共重合体を製造する際副生する有機溶媒可溶性共重合体等が例示される。エチレン・酢酸ビニル共重合体に塩化ビニルをグラフト重合させたグラフト物は、硬質高耐衝撃性塩化ビニル樹脂及び軟質塩化ビニル樹脂の分野に使用されている。硬質分野では耐衝撃性が高いという特徴、又軟質分野では可塑剤を使用した従来の外部可塑化塩化ビニル樹脂に比べて非揮発非移行性、耐寒性等多くの長所をもっている。しかし両者とも従来のストレート塩化ビニル樹脂に比較して透明性が悪く、又一種独特な曇光色を有するため用途が限定されている。本発明に係るグラフト重合物は本来の長所、例えば軟質の分野では揮発量が少なく耐寒性が良い等、又硬質分野では耐寒性が良い等の性質を全く損なうことなく、容易

にしなやかな艶消し表面を有する成型物を得ることが出来る。

プロピレンとエチレンの結晶性ブロック共重合体を製造する際副生する可溶性共重合体(以下APPEという)に塩化ビニルをグラフト重合させたグラフト物を主成分として使用した硬質塩化ビニル樹脂成型品は、公知の同種品に較べて、折れ曲げ強度が高い、即ち、ヒンジテストによる折曲げ回数がストレート塩化ビニル樹脂に較べ10倍~20倍であり、可塑剤(DOP)少量添加品に較べても65%増ないし2.4倍であり、又低温耐衝撃性が高い。即ち、低温アイゾット強度(-40℃)が改質剤非含有品に較べ3.2~5.5倍であり、表面性(表面むらの少ないこと、エッジの平滑性が大きいこと)が公知品より優れており、又、軟化点の著しい低下を伴わないこと、加工動力消費の少ないことなどの特徴がある。このようなグラフト重合^体の製造に本発明を適用すると、上記特徴を持ち、しなやかな艶消し表面を有し、フィッシュ・アイ

の事実上ない成型物を得ることが出来る。

一般にVCM等を油溶性重合開始剤および分散安定剤の存在下に水性媒体中で懸濁重合する場合、重合器壁面、攪拌翼、攪拌軸、邪魔板等にスケールが付着するため、重合収率、重合器冷却能力が低下するほか、制糖スケールの製品への混入により製品の品質が低下(特にフィッシュ・アイが増加)するとともに、付着スケールの除去のために過大な労力と時間を要するので稼働率が低下するという欠点がある。本発明はフィッシュ・アイの改良が主目的であるから、単に使用分散安定剤の改良のみならず、上記スケール付着をも防止する必要がある。上記のスケール付着防止についての提案は、これまで数多くなされており、特に限定する必要はないが、金属ハロゲン化物あるいは金属ハロゲン化物と有機ヒドロキシカルボン酸又はその塩を重合系に添加して重合すると、スケール付着防止効果が、そして得られた重合体の成形品のフィッシュ・アイ防止の効果が顕著に現われる。

前記金属ハロゲン化物又は有機ヒドロキシカルボン酸もしくはその塩の添加量は、仕込み塩化ビニル単量体等に対して0.1~100.00ppm、好ましくは1~100.0ppm、更に好ましくは5~20.0ppmがよい。0.1ppmより小さい濃度ではスケール付着防止効果は認められず、100.0ppmより大きい濃度では重合体製品に悪影響を及ぼすだけでなく、それだけの効果が得られず不経済となる。又、金属ハロゲン化物としては塩化第1銅、塩化銀、塩化アルミニウム、塩化第1スズ、塩化第1鉄等が、又有機ヒドロキシカルボン酸又はその塩としてはくえん酸、酒石酸、サリチル酸、りんご酸、乳酸、ベンジル酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-プロピオン酸、グルコン酸、マンデル酸、パントテン酸、没食子酸、クマル酸、ジヒドロキシ安息香酸、グリコール酸、ムチン酸、ピロカロール-4-カルボン酸、スレオニン、トリス(ヒドロキシメチル)酢酸、およびトロバ酸及びこれらの塩としてNa, K, Cu, Ag, Mg,

Ca, Ba, Zn, Al, Sn, Pb, Ti, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni等の金属及びアンモニア、ヒドラジン、ピリジン、ピペリジン、アミン等の塩基性化合物との塩を例示することができる。

本発明の重合を実施する場合には、重合温度を35℃~75℃の任意の温度とするのがよく好ましくは52℃~69℃であり、更に好ましくは57℃~65℃である。

本発明における共重合工程の間に二段階以上の重合温度の変更を施し、後の段階の重合温度を該段階の前の段階の重合温度と2℃ないし20℃異ならせて重合してもよい。この方法によつて得られた共重合体は本来の特性を損なうことなく、カレンダー加工時にバンクの回転が極めて円滑であり、また押出加工時においては塩化ビニル単量重合体を用いた場合よりも押出量の増加が認められる。またカレンダー加工時において塩化ビニル単量重合体の平均重合度の高いものを用いるとバンクの回転が悪化し、ゲル化不足を呈する等の加工性の大幅な低下を招

き、著しい場合には加工できなくなることがあるが、温度交換を施して得られた改良された共重合体を用いることにより大幅な加工性の改善を図ることができる。温度交換の方法には後の段階を前の段階よりも低温にする場合と高温にする場合があり、重合温度の差が小さい場合には後の段階を低温にすることも高温にすることも容易であるが、重合温度の差が大きい場合には後の段階を高温にする方が重合開始剤の活性持続の点や現存する水ジャケット付重合機への適用のし易さの点で実施が容易である。

本発明における共重合時の発熱挙動はVCM等のみを重合する場合に比べて悪く(重合温度のコントロールが困難になる)、特に重合末期の重合温度コントロール性に問題を生じる。すなわち、一般にVCM等の重合において重合末期に重合発熱が集中する現象がみられ、これを解決する為に半減期の違う重合開始剤を2種以上組み合わせることにより、重合発熱が重合初期から重合末期の全期間にわたって段々同一に

なるように使用されているが、本発明に係る共重合においてはこのような方法では解決できない。

重合末期の重合温度コントロール性を良くする他の方法として仕込水/仕込単量体の比率を大きくすることがある。通常の塩化ビニル単量体単独重合の場合は上記比率が1.2~2.0なる範囲で実施されているのに対して本発明の場合は1.5~2.5を必要とする。

上記比率を大きくすることは1バフチあたりの製品出来高が少なくなることであり、生産性が低下することになる。

この欠点を解決する為に、すでに公知のことであるが、重合中に系外より注水を実施する方法があり、本発明においても注水を実施することにより、生産性の向上が可能となる。

更に重合末期の発熱を抑えるためには重合開始剤の添加量を少なくすればよいが、その為に重合時間は大巾に遅延することになる。最近、生産性の向上を計る為に、重合槽外に遅流冷却

器を付設した重合機を用いて重合する方法が提案され、実施されていることも知られているが本発明の実施を遅流冷却器を付設した重合機で行なうと、大巾な生産性の増大が可能となる。

更に別の効果として、本発明に係る以外の汎用のポリビニルアルコールを使用すると遅流冷却器の遅流量が増加するほど粒度分布が狭がる等の物性の低下をもたらす欠点があるが、本発明に係るポリビニルアルコールを使用することにより、これらの欠点を改良することができる。また前記注水と遅流冷却器の併用により更に生産性は大巾に向上する。

本発明に使用する前記0.03モル多以上のカルボニル基を有する部分けん化ポリビニルアルコールと併用して使用できる分散安定剤としては一般に使用されているポリビニルアルコール(ポリ酢酸ビニルの部分けん化物を含む)、メチルセルロースのようなセルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸-酢酸ビニル共重合体等の合成高分子物質およびデ

ブン、セラテン、トラガントゴム、アラビアゴム等の天然高分子物質が例示され、さらには必要に応じてノニオン系界面活性剤とも併用される。

また、重合開始剤としては過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、ターシヤリブチルパーオキシビバレート、α-クミルパーオキシビバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ビス(4-ターシヤリブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシ-3-メチルブチルパーオキシジカーボネート、ジセカンダリブチルパーオキシジカーボネート、α-クミルパーオキシネオデカネート等の有機過酸化物質およびα, α'-アゾビスイソブチロニ

トリル、 α, α' -アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、 α, α' -アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物のうち1種または2種以上の混合物を用いる。

上記重合開始剤を重合系に添加する時期は重合操作前に仕込まれる水に添加してもよいが、その他の時期に添加してもよい。あるいは1種または2種以上の開始剤を分割していろいろな時期に添加してもよい。

更に、同業者間で使用されている種々な添加物、例えば重合器内壁等へのスケール付着防止効果を発揮させる為の添加物又は塗布物質、熱安定性を改良する為の安定剤、酸化防止剤等、加工性を改良する為の滑剤、界面活性剤、平均重合度を調整する為の連鎖移動剤、未反応のビニル系単量体回収時あるいは連続冷却器使用時の泡立ちを防止する為の消泡剤、重合水溶液のPHを調整するPH調整剤、発泡剤等を添加しても何ら本発明の目的を逸脱するものではない。

本発明に使用するPAGEと同様に共重合可能な物として、トリメチロールメタントリアクリレート、トリメチロールメタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、2,2-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン等、ジアルキルフタレート、ジアルキルイソフタレート、ジアルキルテレフタレート等のフタル酸のジアルキルエステル類、ジアルキルマレエート、ジアルキルフマレート、ジアルキルイタコネート等のエチレン性不飽和二塩基酸のジアルキルエステル、ジアルキルアジベート、ジアルキルアゼレート、ジアルキルセバケート等の飽和二塩基酸のジアルキルエステル類、ジアルキルエーテル、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリチート及びエチレングリコールジビニルエーテル、 γ -ブタンジオールジビニルエーテル、オクタ

デカンジビニルエーテル等のジビニルエーテル類等が例示され、これらを使用することも本発明の効果を阻害するものではない。

本発明の効果をまとめると、

- 1) けん化度65~78モル%、20℃における4%水溶液の粘度が5~15 cpsで、0.03モル%以上のカルボニル基を有する部分けん化ポリビニルアルコールを分散安定剤に使用することにより、塩化ビニル単量体とPAGEとの共重合体のフィッシュ・アイが改良され、なめした皮革表面のような感じを与えるしなやかな艶消し表面を有する成型品が得られる。
- 2) 更に、酢酸ビニル、セチルビニルエーテルのごとき塩化ビニル単量体と共重合可能なビニル系単量体との三元共重合体にすることにより、易加工性、耐衝撃性等の改良され、しかもフィッシュ・アイが改良され、なめした皮革表面のような感じを与えるしなやかな艶消し表面を有する成型品が得られる。
- 3) 更に、エチレン酢酸ビニル共重合体の塩化

ビニルのグラフト重合の分野において塩化ビニルとPAGEとをグラフト重合することにより、この分野のグラフト重合体の用途が大巾に拡げられる。

- 4) スケール付着防止のための処方を採用することにより、更なるフィッシュ・アイの改良が計られると共に、重合器の清掃の為の時間の短縮ができ、生産性の向上が計られる。
- 5) 重合温度を重合途中で変換することにより、成型時の加工性の向上が計られ、成型温度の低下による省エネルギーも計ることができる。
- 6) 重合中での注水及び連続冷却器の使用により、本発明の欠点である生産性の向上が計られる。
- 7) 本発明に係るポリビニルアルコールの使用による付随的な効果として、生成重合体の可塑剤の吸収性が大巾に改良されること、又粒相分布がシャープになること等により、軟質成型物加工時におけるブレンド工程の効率化が計られ、又可塑剤が充分に吸収される為成

型された成型物の外觀が良くなり、物性も向上され、又硬質成型物加工時におけるゲル化性も向上される。

本発明をさらに具体的に説明するために以下に実施例及び比較例をあげて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例において得られた重合体の性質は次の方法で測定又は判定を行なった。

(1) フィツシュ・アイ測定法

塩化ビニル重合体100g、DOP40g、Ba-St1g、Pb-St1g、二塩基性硫酸鉛1g及び群青15gを配合し、150℃のミキシングロールで混練し、混練開始後5分、7分、9分後に厚さ1mmのフィルムとして取り出し、取出したフィルムを150℃の1対の圧延ロールの一方の上にはりつけて予熱1分後ロールを回転して、0.12mmの厚さにして引出して50℃以内にある赤ゲル化粒子を計数する。

表面にもつとも優れている。

○同上、やや劣る。

△熱消しにはなっているが表面が非常に荒れている。

×熱消しがなく、テカテカ光沢がある。

(4) ドライブ・ブレンド時間

塩化ビニル重合体400gとDOP200gをプラネタリー・ミキサーに投入し、内部温度85℃で回転しながらDOPが塩化ビニル重合体に吸収されてしまうまでの時間を測定する。

(5) ゲル化時間

塩化ビニル重合体100部に対して鉛系複合安定剤5部を配合し、プラストグラフにチャージし、ミキサーのバス温度180℃、ミキサーの回転数30rpmでトルク値の経時変化を測定した。最大トルク値に達するまでの時間をもつてゲル化時間とし、ゲル化性の優劣を表わす。

(6) 粒度分布

(a) 熱消し状態の判定

(A) 配合

塩化ビニル重合体100g、DOP50g、エポキシ系安定剤2g、Ca-St0.6g、Zn-St0.9gを配合し、160℃のミキシングロールで10分間混練し、厚さ1mmのフィルムを作成する。

(B) 配合

塩化ビニル重合体100g、ジブチルチンマレート3g及び群青0.01部を配合し、170℃のミキシングロールで10分間混練し、厚さ0.32mmのフィルムを作成する。上記方法により得たフィルムの表面状態を観察し、次のごとく判定した。

× 熱有り

△ やや熱あり

○ 熱消し

(b) 表面性の総合評価

◎ なめした皮革表面のような感じを与える
しなやかな熱消し

タイラーメッシュ基準の金網を使用して、

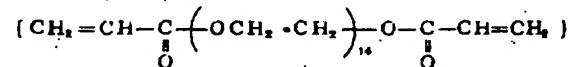
乾式篩分析により測定した。

(7) 見掛け比重(B. D.)、密比重

JIS-6721に従って測定した。

実施例1～4、比較例1～4

内容積200Lのステンレス製重合槽に純水100L、分散安定剤として第1表に示す種々のポパール及びメチルセルローズ(松本油脂製薬製マーボローズ〔登録商標〕M-25)、重合開始剤として、α, α'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル1.65g、ポリエチレングリコールジアクリレート



29.4g (VCMに対し0.5重量%)並びにVCM58.8gを仕込み、攪拌しながら63℃で6時間重合後に未反応VCMを系外に回収し、生成した共重合体を水洗後、脱水乾燥した。

得られた共重合体を前記試験方法により試験

し、その結果を第1表にまとめた。

第 1 表

		実 施 例				比 較 例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
ポ リ カ ル ボ ニ ル	融化度(モル%)	71.0	73.5	70.5	70.5	79.0	79.5	79.0	72.0
	粘 度(cps)	5.5	7.1	6.4	6.4	3.6	3.5	3.6	5
	(モル%)	0.36	0.31	0.53	0.53	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05
	カルボニル基含量 添加量(g) (wt%)*	70.6 (0.12)	94.1 (0.16)	52.9 (0.09)	26.5 (0.045)	88.2 (0.15)	70.6 (0.12)	41.2 (0.07)	117.6 (0.20)
メチルセルロー(g)		—	—	—	26.5	—	—	41.2	—
メの添加量(wt%)*		—	—	—	(0.045)	—	—	(0.07)	—
見 掛 比 重 g/cc		0.492	0.426	0.495	0.501	0.513	0.519	0.512	0.469
粒 度 分 布	42McPass率	100	100	100	—	99.8	99.7	100	96.5
	60 "	99.9	99.7	99.8	100	98.6	98.9	99.7	89.3
	100 "	54.3	52.5	54.2	89.3	53.2	60.5	91.2	50.1
	200 "	0.1	0.2	0.1	0.5	1.2	0.9	3.5	2.6
フ ィ ッ ブ シ ュ	5 分 値	3	4	2	1	>1000	>1000	580	630
	7 分 値	2	1	0	0	255	360	126	132
	9 分 値	1	0	0	1	53	62	43	36
ドライアップ時間(分)		10.5	10.0	10.5	11.5	15.5	16.0	17.5	14.0
ゲ ル 化 性 (分)		9.0	8.9	9.2	10.3	10.5	9.8	11.0	8.6
飽 和 し 状 態 の 判 定	(A)	○	○	○	○	○	○	○	○
	(B)	○	○	○	○	○	○	○	○
表 面 性 の 総 合 評 価		◎	◎	◎	◎	△	△	△	△
ポニールの商品名(商標)		***② クラレ PVAL-7	② ゴーゼノール KP-08	クラレ PVAL-B-D	クラレ PVAL-B-D	ゴーゼノール KH-17	クラレ PVA420	ゴーゼノール KH-17	ゴーゼノール NR-05

* VCMに対する重量% (以下同じ)

** ②は登録商標であることを示す。

第 2 表

		比 較 例							
		5	6	7	8	9	10	11	12
ポ バ ー ル	酸度(モル%)	71.0	73.5	70.5	70.5	72.0	72.5	72.0	72.0
	粘度(cps)	5.5	7.1	6.4	6.4	3.6	3.5	3.6	5
	(モル%)	0.36	0.31	0.53	0.53	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
	カルボニル基含量 添加量(g) (wt%)	41.2 (0.07)	52.9 (0.09)	29.4 (0.05)	17.6 (0.03)	50.0 (0.085)	41.2 (0.07)	20.6 (0.035)	70.6 (0.12)
メチルセルロー(%) メの添加量(wt%)		—	—	—	17.6 (0.03)	—	—	20.6 (0.035)	—
見掛け比重 g/cc		0.508	0.442	0.510	0.519	0.524	0.530	0.523	0.478
粒 度 分 布	42Me'pass率	100	100	100	100	100	100	100	99.8
	60 "	99.9	99.8	99.9	100	99.8	99.6	100	97.6
	100 "	62.6	55.2	56.8	92.6	80.1	63.2	93.0	53.0
	200 "	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3	0.6	1.0
フ ィ ツ シ ュ	5 分 値	4	3	3	2	3.5	4.7	2.1	3.1
	7 分 値	1	0	2	0	1.2	2.3	7	6
	9 分 値	0	1	1	0	6	1.1	2	1
ドライアップ時間(分)		9.6	9.7	9.8	10.3	13.5	14.2	15.6	12.8
ゲル化性(分)		7.3	7.0	7.8	8.6	8.5	8.6	9.2	7.8
艶消し状態の 判定	(A)	×	×	×	×	×	×	×	×
	(B)	×	×	×	×	×	×	×	×
表面性の総合評価		×	×	×	×	×	×	×	×
ポバールの商品名		クラレ PVAL-7	ゴーセノール KP-08	クラレ PVAL-8-D	クラレ PVAL-8-D	ゴーセノール KH-17	クラレ PVA420	ゴーセノール KH-17	ゴーセノール NK-05

比較例 5 ~ 12

実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 4 の重合においてポリエチレングリコールジアクリレートを加せず、塩化ビニル単量体のみを重合させて重合体を得、前記試験方法により試験し、その結果を第 2 表にまとめた。

第 1 表から判るごとく、本発明に係るポリビニルアルコールを使用しないと、共重合による艶消し状態は得られても、フィツシュ・アイが多数発生し、本発明の目的であるなめした皮革表面のような感じを与えるしなやかな艶消し表面が得られなくなる。又第 2 表及び第 1 表から本発明に係るポリビニルアルコールの使用が非常に効果的であることが判る。

実施例 5 ~ 11

内容積 200 ml のステンレス製重合槽に純水 100 ml、分散安定剤として、酸度 70.5 モル%、20℃における 4% 水溶液の粘度が 6.4 cps、カルボニル基含量が 0.53 モル% (クラレ PVA L-8-D) のポバール (第 3 表に

示すような添加量) 及び重合開始剤としてジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネートの 5.0 g トルエン溶液 22.0 g、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシドの 2.0 g トルエン溶液 26.5 g、実施例 1 ~ 4 で使用したのと同じポリエチレングリコールジアクリレート 29.4 g (VCB に対し 0.50 重量%)、塩化ビニル単量体 58.8 g を仕込み攪拌しながら 58℃ で 6 時間重合後に未反応塩化ビニル単量体を系外に回収し、生成した共重合体を水洗後、脱水乾燥した。

得られた共重合体について粒度分布、表面状態等の測定結果を第 3 表にまとめた。

第 3 表

		実 施 例						
		5	6	7	8	9	10	11
ポリアル添加量 (g)		235	224	420	588	1744	294	588
(wt%)		(0.04)	(0.05)	(0.08)	(0.10)	(0.80)	(0.5)	(1.0)
見割比重 (g/cc)		-	0.501	0.497	0.482	0.476	0.461	0.446
分散度	42 Me'pass 率	-	825	100	-	-	-	-
	60 "	-	726	985	100	100	100	-
	100 "	-	25	482	703	906	999	100
	200 "	-	0	01	10	50	435	836
フイ フア シム	5 分 値	-	4	2	3	2	2	5
	7 分 値	-	5	1	1	1	0	1
	9 分 値	-	2	0	1	0	0	0
脱消し状態の判定 (A)		-	○	○	○	○	○	○
(B)		-	○	○	○	○	○	○
表面性の総合評価		-	○	○	○	○	○	○

第3表から判ることく、分散安定剤であるポリビニルアルコールの使用量は0.04重量%以下では塊化を起こし粒子が得られず、1.00重量%以上では粒子が非常に微細化することが判る。なお、通常は42メツシユパス率で100%、100メツシユパス率で30~90%、200メツシユパス率で5%以下であることが

し、その結果を第4表にまとめた。

第 4 表

		実 施 例						
		12	13	14	15	16	17	18
塩化ビニル単量体 (g)		632	632	632	588	588	582	582
ポリオキシエチレン (g)		316	632	1264	294	588	1596	2460
ポリオールジエタレ レート添加量 (wt%)		(0.05)	(0.10)	(0.20)	(0.50)	(1.0)	(2.0)	(5.0)
ポリアル添加量 (g)		348	411	474	529	706	798	1064
(wt%)		(0.55)	(0.65)	(0.75)	(0.9)	(1.2)	(1.5)	(2.0)
フイ フア シム	5 分 値	5	2	3	2	2	3	4
	7 分 値	1	2	1	0	1	2	1
	9 分 値	0	1	0	0	1	1	0
脱消し状態の判定 (A)		×	△	○	○	○	○	○
(B)		△	△	○	○	○	○	△
表面性の総合評価		△	○	○	○	○	○	△

(*) は不定状態である。

第4表から判ることく、PAGEの添加量は0.05重量%ではほとんど脱消しの状態が得られず、5.00重量%以上では脱消し状態であるものの表面が非常に荒れ、波打ち状態となる。

実施例19~28

内容積200Lのステンレス製重合槽に純水

理想的な粒度分布である。

実施例12~18

内容積200Lのステンレス製重合槽に純水100L、分散安定剤として、酸化度70.5モル%、20℃における4%水溶液の粘度が6.4 cps、カルボニル基含量が0.53モル% (クラレPVA L-8-D) のポリビニルアルコールを第4表に示すような添加量及び重合開始剤として、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネートの50%トルエン溶液220g、アセチルクロヘキシルスルホニルパーオキシドの20%トルエン溶液26.5g、ポリエチレングリコールジアクリレート $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2]$ を第4表に示すとき

添加量、塩化ビニル単量体第4表に示す量を仕込み、攪拌しながら58℃で6時間重合後に未反応塩化ビニル単量体を系外に回収し、生成した共重合体を水洗後、脱水乾燥した。

得られた共重合体を前記試験方法により試験

100L、分散安定剤として、酸化度73.5モル%、20℃における4%水溶液の粘度が7.1 cps、カルボニル基含量が0.31モル% (ゴセノールKP-08) のポリビニルアルコール23.5g (VCMに対し0.04重量%)、メチルセルローズ (マールローズM-25) 17.6g (VCMに対し0.03重量%)、及び重合開始剤としてジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネートの50%トルエン溶液41.1g、スケール付着防止剤として、塩化第J 錫29.4g (VCMに対し50 ppm)、ポリエチレングリコール・ジアクリレート $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2]$ 117.6g (VCM

Mに対し0.2重量%)、塩化ビニル単量体58.8gを仕込み攪拌しながら52℃で8時間重合後に未反応塩化ビニル単量体を系外に回収し、生成した共重合体を水洗後、脱水乾燥した。

内容物を抽出した重合槽を観察したところ、スケールが付着せず重合スタート前の状態が保

持されていた為に、上記処方により掃除をすることなく10パッチの重合を繰り返した。

比較例13～14

実施例19～28の重合において、スケール付着防止剤を添加せずに同様な重合を実施したが、第1パッチ目(比較例13)においてスケールが多量に付着した。掃除をすることなく第2パッチ目(比較例14)を重合した結果、更にスケールが付着し、これ以上重合を続行出来ない状態となった。

実施例19～28、比較例13～14によつて得られた共重合体を前記フィッシュ・アイ試験方法により測定した結果、下記のごとくとなった。

第 5 表			
	実施例19～28	比較例13	比較例14
5分値	0～2	4	無数
7分値	0～1	2	545
9分値	0	1	236

体を水洗後、脱水乾燥した。

比較例15

上記実施例29において、分散安定剤をけん化度79.5モル%、20℃における4%水溶液の粘度が3.5 cps、カルボニル基含量が0.03モル%より小さいポリビニルアルコール100g (VCMに対し0.142重量%)に変更する以外はまったく同じ方法にて重合を実施した。

比較例16

実施例29において、分散安定剤をけん化度79.5モル%、20℃における4%水溶液の粘度が3.5 cps、カルボニル基含量が0.03モル%より小さいポリビニルアルコール86.7g (VCMに対し0.123重量%)に変え、更にポリエチレングリコールジメタクリレートを加えずに、同様な重合を実施した。

実施例29、比較例15・16で得られた重合体の性質を第6表に示す。

上記のごとく、スケール付着防止剤を添加することによりフィッシュ・アイが改良され、更に重合槽の掃除も不要となることよりサイクル時間の短縮が可能となる。

実施例29

内容積2.00Lのステンレス製重合槽に純水1.00L、分散安定剤として、けん化度70.5モル%、20℃における4%水溶液の粘度が6.4 cps、カルボニル基含量が0.53モル% (クラレポパールL-8-D) のポリビニルアルコール100g (VCMに対し0.142重量%) 及び重合開始剤として α 、 α' -アゾビス2,4-ジメチルパレオニトリル14.1g、過酸化ラウロイル13.5g、酢酸ビニル単量体3.6g、ポリエチレングリコールジメタクリレート $\{CH_2=C(CH_3)-OCH_2CH_2\}_n-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2\}$ 13.34g (VCMに対し0.19重量%)、塩化ビニル単量体66.7gを仕込み攪拌しながら63℃で7時間30分重合後に未反応塩化ビニル単量体を系外に回収し、生成した共重合

第 6 表

		実施例 29	比 較 例	
			15	16
見 掛 比 重 (g/cc)		0.496	0.519	0.521
粒 度 分 布	42 Me' pass 率	100	100	100
	60 "	99.8	92.6	99.9
	100 "	56.2	49.5	54.5
	200 "	1.5	5.3	2.2
フイッシュ・アイ	5 分 値	4	無 数	54
	7 分 値	1	532	16
	9 分 値	0	150	9
脱消し状態の判定例		○	○	×
表面性の総合評価		◎	×	×

(例)前記フィッシュ・アイ試験方法においてDCPを20g、ロール温度を140℃に変更して試験を行なった。

第6表から判ることく、塩化ビニル、酢酸ビニル及びPAGEの三元共重合においても、本発明に係るポリビニルアルコールを使用するとフィッシュ・アイが改良され、得られたフィルムがなめした皮革表面のような感じを与えるしなやかな脱消し状態になることが判る。

実施例 30

内容積 200 L のステンレス製重合槽に純水 100 L、分散安定剤として、酸化度 71.0 モル %、20℃における 4% 水溶液の粘度が 5.5 cps、カルボニル基含量が 0.36 モル % (クラレ PVAL-7) のポリビニルアルコール 133.4 g (VCM に対し 0.191 重量 %) 及び重合開始剤として、 α , α' -アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル 20 g、過酸化ラウロイル 80 g、セチルビニルエーテル 3.2 kg、ポリエチレングリコールジアクリレート $\{ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}(\text{O}) - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{CH} = \text{CH}_2 \}$ 133.4 g (VCM に対し 0.191 重量 %)、塩化ビニル単量体 66.7 kg を仕込み攪拌しながら 67.5℃で 5 時間 30 分重合後に未反応塩化ビニル単量体を系外に回収し、生成した共重合体を水洗後、脱水乾燥した。

比較例 17

上記実施例 30 において分散安定剤を酸化度

72.5 モル %、20℃における 4% 水溶液の粘度が 3.5 cps、カルボニル基含量が 0.03 モル % より小さいポリビニルアルコール 100 g (VCM に対し 0.143 重量 %) に変更する以外はまったく同じ方法にて重合を実施した。

比較例 18

実施例 30 において、分散安定剤を酸化度 79.5 モル %、20℃における 4% 水溶液の粘度が 3.5 cps、カルボニル基含量が 0.03 モル % より小さいポリビニルアルコール 86.7 g (VCM に対し 0.124 重量 %) に変え、更にポリエチレングリコールジアクリレートを添加せずに同様な重合を実施した。

実施例 30、比較例 17、18 で得られた重合体の性質を第 7 表に示す。

第 7 表

		実施例	比較例	
		30	17	18
見掛け比重 (g/cc)		0.554	0.575	0.587
粒度	42 Me'pass 準	100	100	100
度	60	99.9	97.3	99.9
分	100	80.6	81.2	85.9
布	200	2.3	9.3	10.2
フイ ツ シ ュ ・ ア イ	5 分 値	3	無 数	37
	7 分 値	2	67.6	13
	9 分 値	1	36.3	7
艶消し状態の判定 (円)		○	○	×
表面性の総合評価		◎	×	×

(例) 前記フイツシュ・アイ試験方法において、DOP を 5 g に変更して試験を行なった。

第 7 表に示すごとく、塩化ビニル、セチルビニルエーテル及び PAGE の三元共重合においても、本発明に係るポリビニルアルコールを使用することにより、フイツシュ・アイが改良され、得られたフィルムの表面性が改良されることが判る。

実施例 31

内容積 200 L のステンレス製重合槽に純水 100 L、分散安定剤として、けん化度 70.5 モル %、20℃における 4% 水溶液の粘度が 6.4 cps、カルボニル基含量が 0.53 モル % (クラレ PVAL-8D) のポリビニルアルコール 40 g (VCM に対し 0.06 重量 %) 及びメチルセルローズ (マーボローズ M-25) 33.4 g (VCM に対し 0.05 重量 %)、ポリエチレングリコールジアクリレート $\{ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}(\text{O}) - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n - \text{C}(\text{O}) - \text{CH} = \text{CH}_2 \}$ 33.35 g (VCM に対し 0.5 重量 %)、酢酸ビニル成分が 2.5 重量 % のエチレン酢酸ビニル共重合体 66.7 g 並びに塩化ビニル単量体 66.7 kg を仕込み攪拌しながら昇温し、52℃に 2 時間保つた後に重合開始剤であるジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネートの 5.0% トルエン溶液 4.27 g を仕込み、9 時間後に未反応塩化ビニル単量体を系外に回収し、生成した重合体を水洗後、脱水乾燥した。

比較例 19

実施例 3 1 において分散安定剤を鹼化度 7.9.0 モル多、20℃における 4 多水溶液の粘度が 3.6 cps で、カルボニル基含量が 0.03 多より小さいポリビニルアルコール 4.0 g (VCM に対し 0.06 重量多) に変える以外はまったく同じ方法で重合した。

比較例 20

実施例 3 1 において、分散安定剤を鹼化度 7.9.0 モル多、20℃における 4 多水溶液の粘度が 3.6 cps で、カルボニル基含量が 0.03 多より小さいポリビニルアルコール 4.0 g に変え更にポリエチレングリコールジアクリレートを追加せずに同様な重合を実施した。

実施例 3 1、比較例 19・20 で得られた重合体の性質を第 8 表に示す。

第 8 表

		実施例	比較例	
		51	19	20
見掛比重 (g/cc)		0.451	0.457	0.462
粒 度	42 Me' pass 率	100	98.3	100
	60 "	99.3	91.2	98.2
	100 "	66.8	65.2	80.3
	200 "	1.0	4.5	3.6
フィッシュテイル	5 分 値	3	563	125
	7 分 値	1	135	76
	9 分 値	1	57	23
飽消し状態の判定(A)		○	○	×
表面性の総合評価		◎	△	×

第 8 表に示すごとく、エチレン、酢酸ビニル共重合体に塩ビ・PAG 等のグラフト重合を実施する場合も、本発明に係るポリビニルアルコールを使用することにより、フィッシュ・テイルが改良され、得られたフィルムの表面性が改良されることが判る。

実施例 3 2

内容積 2.5 m³ のステンレス製重合槽に純水

1.5 m³、分散安定剤としてけん化度 7.0.5 モル多、20℃における 4 多水溶液の粘度が 6.4 cps、カルボニル基含量が 0.53 モル多のポリビニルアルコール 5.85 kg (VCM に対し 0.078 重量多)、ポリエチレングリコールジアクリレート ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2$)₁₆- $\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$) 1.5 kg (VCM に対し 0.2 重量多)、重合開始剤としてアセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシサイドの 2.0 多トルエン溶液 1.05 kg、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネートの 5.0 多トルエン溶液 2.25 kg 及び塩化ビニル単量体 7.5 l を仕込み攪拌しながら 3.8℃ で 10 時間重合し、その後 60℃ に昇温し、3 時間後に未反応塩化ビニル単量体を系外へ回収し、生成した共重合体を水洗び、脱水乾燥した。

比較例 2 1

実施例 3 2 において、分散安定剤をけん化度 7.9.5 モル多、20℃における 4 多水溶液の粘

度が 3.5 cps、カルボニル基含量が 0.03 モル多より小さいポリビニルアルコールに変えて、まったく同様に重合した。

実施例 3 2 及び比較例 2 1 で得られた重合体の性質を第 9 表に示す。

第 9 表

		実施例 3 2	比較例 2 1
見掛比重 (g/cc)		0.428	0.432
粒 度	42 Me' pass 率	100	100
	60 "	99.8	96.5
	100 "	70.6	72.3
	200 "	0.5	4.1
フィッシュテイル	5 分 値	4	163
	7 分 値	2	52
	9 分 値	0	16
飽消し状態の判定(A)		○	○
表面性の総合評価		◎	△

第 8 表に示すごとく、重合の途中で重合温度を変化させる共重合においても、本発明に係るポリビニルアルコールを使用することによりフ

イッシー・アイが改良され、得られたフィルム
の表面性が改良されること判る。

実施例 3 3

内容積 1800 L のステンレス製重合槽に純水 1000 L、分散安定剤として酸化度 70.5 モル多、20℃における 4 多水溶液の粘度が 6.4 cps、カルボニル基含量が 0.53 モル多のポリビニルアルコール 450 g (VCM に対し 0.09 重量多)、塩化第 1 錫 25 g、クエン酸 50 g、アンモニア 7.5 g、ポリエチレングリコールジアクリレート $(CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OCH_2CH_2)_n-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH=CH_2)$ 5 kg (VCM に対し 1.0 重量多) 及び塩化ビニル単量体 500 kg を仕込み、攪拌しながらジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネートの 50 多トルエン溶液 190 g 及びアセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイドの 20 多トルエン溶液 225 g を圧入し 58℃まで昇温し、6 時間後に未反応塩化ビニル単量体を系外に回収し、生

成した共重合体を水洗後、脱水乾燥した。58℃に昇温直後の内容物の重合槽容積に対する充填率は約 90 多であつた。仕込水/仕込塩化ビニル単量体 = 2.0。

実施例 3 4

実施例 3 3 と同じ重合槽に純水 862 kg、分散安定剤として実施例 3 3 と同じポリビニルアルコール 554 g (VCM に対し 0.09 重量多)、塩化第 1 錫 30.8 g、クエン酸 61.6 g、アンモニア 92.4 g、ポリエチレングリコールジアクリレート $(CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OCH_2CH_2)_n-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH=CH_2)$ 616 kg (VCM に対し 1.0 重量多) 及び塩化ビニル単量体 616 kg を仕込み、攪拌しながら、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネートの 50 多トルエン溶液 234 g 及びアセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイドの 20 多トルエン溶液 277 g を圧入し、58℃まで昇温し、6 時間後に未反応塩化ビニル単量体を系外に回収し、生成した共重

合体を水洗後、脱水乾燥した。なお 58℃に昇温直後の内容物の重合槽容積に対する充填率は約 90 多であつた。仕込水/仕込塩化ビニル単量体 = 1.4。

実施例 3 5

実施例 3 4 において、58℃に昇温された時点より外部に設けたポンプを経て、重合槽上部の台管より 24.7 L/hr の純水を注入しながら重合を実施した。

比較例 2 2

実施例 3 4 においてポリエチレングリコールジアクリレートを添加せずに、実施例 3 4 と同じ重合を実施した。仕込水/仕込塩化ビニル単量体 = 1.4。

実施例 3 3・3 4・3 5 及び比較例 2 2 の重合挙動を表わす重合温度と重合槽のジャケットの循環水の温度の関係を第 1 図に示す。

第 1 図より、重合中に注水することにより、本発明の欠点である重合末期の重合コントロール性の悪さが防止されることが判る。

実施例 3 6

重合槽上部に多管式逆流冷却器を設けた内容積 1800 L のステンレス製重合槽を使用した。多管式逆流冷却器の冷却管の長さは 600 mm、冷却面積は 2.5 m² である。

上記重合槽に純水 862 kg、分散安定剤として、けん化度 71.0 モル多、20℃における 4 多水溶液の粘度が 5.5 cps、カルボニル基含量が 0.36 モル多のポリビニルアルコール 739 g (VCM に対し 0.12 重量多)、塩化第 1 錫 30.8 g、クエン酸 61.6 g、アンモニア 92.4 g、ポリエチレングリコールジアクリレート $(CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OCH_2CH_2)_n-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH=CH_2)$ 616 kg (VCM に対し 1.0 重量多) 及び塩化ビニル単量体 616 kg を仕込み、攪拌しながら、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネートの 50 多トルエン溶液 308 g 及びアセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイドの 20 多トルエン溶液 370 g を圧入し、58℃まで昇温し、同時に逆流冷却器で塩

化ビニル単量体を濃縮させながら、又同時に外部に設けたポンプを経て重合槽上部の台管より10 L/hrの純水を注入しながら、重合を続行し、4.5時間後に未反応塩化ビニル単量体を系外に回収し、生成した共重合体を水洗後、脱水乾燥した。

なお、濃縮冷却器により濃縮した塩化ビニル単量体は420 Kg/hrであつた。

得られた共重合体は554.4 Kgで89.1%の重合収率であつた。

比較例 23

実施例36において、分散安定剤をけん化度79.0モル%、20℃における4%水溶液の粘度が36 cps、カルボニル基含量<0.03モル%のポリビニルアルコール92.4 g (VCMに対し0.15重量%)に変更する以外はすべて実施例36と同様な重合を実施した。得られた共重合体は550.0 Kgで88.4%の重合収率であつた。

比較例 24

実施例36において、ポリエチレングリコールジアクリレートを加せず、又ポリビニルアルコールの量を493 g (VCMに対し0.08重量%)に変更する以外はまったく実施例36と同様な重合を実施した。重合体553 Kg、収率89.8%であつた。

比較例 25

比較例23においてポリエチレングリコールジアクリレートを加せず、又、ポリビニルアルコールの量を524 gに変更する以外はまったく比較例23と同様な重合を実施した。重合体560 Kgを得、収率90.9%であつた。

実施例36及び比較例23~25で得られた重合体の性質を第10表に示す。

第 10 表

		実施例	比 較 例			
		36	23	24	25	
濃 比 重 (g/cc)		0.483	0.502	0.496	0.521	
粒 度	42 Mc/pass 準	100	97.3	100	98.2	
	60 "	98.2	89.9	99.8	91.3	
分	100 "	60.4	64.1	63.2	69.4	
布	200 "	0.3	2.5	0.1	1.9	
フ	5 分 値	4	無 数	2	63	
ィ	7 分 値	3	432	1	15	
ッ	9 分 値	1	46	0	4	
シ						
ユ						
・						
ア						
ッ						
プ						
時						
間						
份						
ゲ						
ル						
化						
性						
份						
銷	(A)	○	○	×	×	
し	(B)	○	○	×	×	
状						
態						
の						
判						
定						
表						
面						
性						
の						
総						
合						
評						
価						

第10表に示すごとく、濃縮冷却器を使用し更に重合中に注水を実施しながら共重合するにあたり、本発明に係るポリビニルアルコールを使用すると、フィッシュ・アイが改良され、成型したフィルムの表面状態が改良されると同時に、更には実施例36と比較例23及び比較

例24と比較例25の粒度分布の比較から判るごとく、通常のポリビニルアルコールを使用し濃縮冷却器を使用すると分布が広がるのに対し本発明に係るポリビニルアルコールではその欠点も改良されていることが判る。

以 上

特 許 出 願 人 テツソ株式会社

代理人弁理士 佐々井 彌太郎